

Requested Patent: JP63039381A  
Title: INFORMATION RECORDING MEDIUM ;  
Abstracted Patent: JP63039381 ;  
Publication Date: 1988-02-19 ;  
Inventor(s): SAWANO MITSURU; others: 01 ;  
Applicant(s): FUJI PHOTO FILM CO LTD ;  
Application Number: JP19860184539 19860805 ;  
Priority Number(s): ;  
IPC Classification: B41M5/26; G11B7/24 ;  
Equivalents: ;

**ABSTRACT:**

**PURPOSE:**To improve the processability and safety of two-surface information recording medium in which information recording and erasure can be performed based on a phase change by a laser beam by providing between two substrates a recording layer consisting of a polymer blend which may cause a status change between a phase melting status and a phase separation status due to temperature change.

**CONSTITUTION:**Between two substrates 11, 16, a recording layer 13 consisting of a polymer blend which may cause a status change between a phase melting status and a phase separation status, and a light absorption layer 12 comprising a light absorbing substance provided adjacent to the recording layer 13 constitute a laminate. Either the recording layer 13 or the light absorption layer 12 may exist on the substrate side. And the polymer blend and the light absorbing material may exist in the same layer as a mixture. This information recording medium records information by projecting a laser beam to the light absorbing material so that it may absorb the beam and become heated; increasing the temperature of the polymer blend with that heating to above a clouding point between the phase melting status and the phase separation status; and changing the status followed by quenching and fixing this status change of the polymer blend. For the erasure operation, a light is uniformly projected to a layer including the light absorbing substance so that it may become heated to increase the temperature of the polymer blend to above the clouding point and slowly cool it.

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-39381

⑤Int.Cl.<sup>4</sup> 識別記号 庁内整理番号 ④公開 昭和63年(1988)2月19日  
 B 41 M 5/26 102 V-7447-2H  
 G 11 B 7/24 7447-2H  
 B-8421-5D 審査請求 未請求 発明の数 2 (全15頁)

⑭発明の名称 情報記録媒体

⑰特 願 昭61-184539

⑱出 願 昭61(1986)8月5日

⑲発 明 者 沢 野 充 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真フイルム株式会  
社内⑲発 明 者 矢 部 雅 夫 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真フイルム株式会  
社内⑲出 願 人 富士写真フイルム株式 神奈川県南足柄市中沼210番地  
会社

⑲代 理 人 弁理士 柳 川 泰 男

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

情報記録媒体

## 2. 特許請求の範囲

1. 二枚の基板の間に、温度変化により相溶状態と相分離状態間で状態変化を起こしうるポリマーブレンドからなる記録層と、この記録層に接して設けられた光吸収性物質からなる光吸収層を含む積層体が設けられてなることを特徴とする情報記録媒体。

2. 上記ポリマーブレンドが、60乃至400℃の範囲に、相溶状態と相分離状態間の基点を有するものであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の情報記録媒体。

3. 上記ポリマーブレンドが下限臨界共溶温度型ポリマーブレンドであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の情報記録媒体。

4. 上記ポリマーブレンドが上限臨界共溶温度型ポリマーブレンドであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の情報記録媒体。

5. 上記光吸収性物質が近赤外領域の光を吸収する色素であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の情報記録媒体。

6. 一方の基板の記録層と光吸収層に面する側の表面にブレグループが設けられていることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の情報記録媒体。

7. 一方の基板の表面に反射層が設けられていることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の情報記録媒体。

8. 二枚の基板の間に、温度変化により相溶状態と相分離状態間で状態変化を起こしうるポリマーブレンドおよび光吸収性物質を含む記録層が設けられてなることを特徴とする情報記録媒体。

9. 上記ポリマーブレンドが、60乃至400℃の範囲に、相溶状態と相分離状態間の基点を有するものであることを特徴とする特許請求の範囲第8項記載の情報記録媒体。

10. 上記ポリマーブレンドが下限臨界共溶温度型ポリマーブレンドであることを特徴とする特

特許請求の範囲第8項記載の情報記録媒体。

11. 上記ポリマーブレンドが上限臨界共溶温度型ポリマーブレンドであることを特徴とする特許請求の範囲第8項記載の情報記録媒体。

12. 上記光吸収性物質が近赤外領域の光を吸収する色素であることを特徴とする特許請求の範囲第8項記載の情報記録媒体。

13. 一方の基板の記録層に面する側の表面にプレグループが設けられていることを特徴とする特許請求の範囲第8項記載の情報記録媒体。

14. 一方の基板の表面に反射層が設けられていることを特徴とする特許請求の範囲第8項記載の情報記録媒体。

### 3. 発明の詳細な説明

#### [発明の分野]

本発明は、高エネルギー密度のレーザービームによる情報の記録方法に用いられる新規な情報記録媒体に関する。さらに詳しくは本発明は、相変化に基づいて情報の記録と消去を行なう両面に記録層が設けられた情報記録媒体に関する。

3

媒体である。

光ディスクへの情報の書き込みは、たとえばレーザービームをこの光ディスクに照射することにより行なわれ、記録層の照射部分がその光を吸収して局所的に温度上昇する結果、物理的あるいは化学的な変化を生じてその光学的特性を変えることにより情報が記録される。

記録層の変化としては、孔（ピット）形成、凹部形成および層間の気泡（バブル）形成による変形が代表的であり、なかでも孔形成による記録は最も盛んに行なわれている方法である。また、他の記録方法としては、二層の記録層間の反応を利用する方法、相変化を利用する方法および磁化反転を利用する方法などが知られている。相変化を利用して記録する系としては、 $As-Te-Ge$ 系の非晶質記録層をガラス転移点以上に昇温させることにより結晶化させて記録する系が知られている。

光ディスクからの情報の読み取りもまた、レーザービームを光ディスクに照射することにより行

#### [発明の技術的背景]

近年において、レーザー光等の高エネルギー密度のビームを用いる情報記録媒体が開発され、実用化されている。この情報記録媒体は通常は光ディスクとも称され、ビデオ・ディスク、オーディオ・ディスク、さらには大容量静止画像ファイルおよび大容量コンピュータ用ディスク・メモリーなどの広範な用途に使用されうるものである。

光ディスクは基本的に、プラスチック、ガラス等からなる円盤状の透明基板と、この上に設けられた記録層とから構成される。記録層の材料としては、 $Bi$ 、 $Sn$ 、 $In$ 、 $Te$ 等の金属または半金属；およびシアニン系、金属錯体系、キノン系等の色素が知られている。

また、上記のような基本構成からなる記録媒体単位の記録層の表面に光反射層を設けたものを二枚、光反射層側が互いに対面するように接着剤によって接合してなる貼り合せタイプの情報記録媒体も知られている。このタイプの情報記録媒体はその両面において情報の記録と再生が可能な記録

4

なわれ、記録層の光学的特性の変化に応じた反射光または透過光を検出することにより情報が再生される。

なお、光ディスクとしては、一回の記録（書き込み）のみが可能なもの（書き換え不能タイプ）と、記録と消去を繰返し行なうことが可能なタイプ（書き換え可能タイプ）とがある。

光ディスクに記録された情報の消去は、記録が記録層の可逆変化による場合以外には行なうことができず、孔形成等の外形変化による場合には光ディスクは書き換え不能タイプとなる。

記録層材料としては従来より上記のように金属及び半金属などの無機物質または色素が用いられてきた。一方、加工性、安全性およびコストなどの点で優れている有機高分子物質を記録材料として用いる記録層について従来全く提案されていなかった。しかし、ごく最近になって、光記録の記録材料として弗化ビニリデン系ポリマーとポリメタクリル酸メチルからなるポリマーブレンドを用い、該物質の相溶状態-相分離状態間の状態変化

を利用して情報を記録する方法が提案されている（宮田、他、“ポリマーブレンドによる光記録材料”第一回東京農工大学先端科学技術展資料集、P.31、1986）。しかしながら、上記ポリマーブレンド自体はレーザービーム等の光に対する吸収が小さいために、該ポリマーブレンド単独では実際には十分な情報の記録を行なうことができず、そのまま実用化することは困難である。

#### 〔発明の目的〕

本発明は、記録材料として有機高分子物質を用いた新規な貼合せタイプの情報記録媒体を提供することをその目的とするものである。

#### 〔発明の要旨〕

本発明は、二枚の基板の間に、温度変化により相溶状態と相分離状態間で状態変化を起こしうるポリマーブレンドからなる記録層と、この記録層に接して設けられた光吸収性物質からなる光吸収層を含む積層体が設けられてなることを特徴とする情報記録媒体を提供する。

上記の情報記録媒体において、記録層と光吸収

層とは互いに接していればよく、その順序については特に制限はない。すなわち、記録層と光吸収層のいずれが基板側に在ってもよい。

本発明はまた、二枚の基板の間に、温度変化により相溶状態と相分離状態間で状態変化を起こしうるポリマーブレンドおよび光吸収性物質を含む記録層が設けられてなることを特徴とする情報記録媒体をも提供する。すなわち、ポリマーブレンドと光吸収性物質とは、混合物として同一層内に存在していてもよい。

本発明の情報記録媒体は、上記のうちのいずれのタイプのものであっても、その光吸収性物質にレーザー光を照射して吸収させることにより、該光吸収性物質を発熱させ、この発熱によって該発熱部分に接する部分のポリマーブレンドをその相溶状態と相分離状態間の沸点以上に昇温させて、そのポリマーブレンドを状態変化させ、次に急冷することにより、このポリマーブレンドの状態変化を固定する方法を利用することにより情報の記録を行なうことができる。

7

上記の方法により一旦記録された情報を消去して再度記録を行なうための消去操作は、光吸収性物質を含む層に光を均一に照射して、光吸収性物質を発熱させ、この発熱によってポリマーブレンドをその相溶状態と相分離状態間の沸点以上に昇温させたのち、これを徐冷する操作を行なうことにより容易に実施することができる。この操作によって、ポリマーブレンドを元の状態（未記録状態）に戻すことができる。なお、ポリマーブレンドの元の状態（未記録状態）への復帰は、ポリマーブレンドを単に相溶状態と相分離状態間の沸点以上の温度に加熱したのち、これを徐冷する操作によっても可能である。また、情報の部分的な書き換えは、書き換え対象部分のポリマーブレンドに接触している光吸収性物質にレーザー光を照射して吸収させることにより、該光吸収性物質を発熱させ、この発熱によって、対象部分のポリマーブレンドをその相溶状態と相分離状態間の沸点以上に昇温させて、そのポリマーブレンドを状態変化させ、次に徐冷する方法を利用することにより

8

容易に実現する。

本発明において「沸点」とは、ポリマーブレンドがその組成において、相溶状態と相分離状態間で状態変化を起こす温度をいう。この状態変化は通常、外観上では透明状態から不透明状態（または半透明状態）への変化として現われる。

本発明に用いられるポリマーブレンドには下限臨界共溶温度（LCST）型のもものと上限臨界共溶温度（UCST）型のもものがある。下限臨界共溶温度型のもものは、沸点以上の温度にて相分離状態を示し、一方上限臨界共溶温度型のもものは、沸点以上の温度にて相溶状態を示す。いずれのポリマーブレンドも、温度に依存して相溶状態と相分離状態間で状態変化を生じ、相溶状態ではブレンドされたポリマーが均一に混合していて透明であるが、相分離状態では各成分ポリマーの屈折率が異なるために白濁する。ポリマーブレンドは、また、沸点以上で一旦白濁もしくは透明化したのち徐冷すると元の状態に戻るが、一方急冷した場合には常温でもそのままの白濁度（透明度）を保

持する性質を有する。

従って、本発明の情報記録媒体において、記録材料であるポリマーブレンドに光吸収性物質を接触させておき、その光吸収性物質にレーザービームを照射することにより、光吸収性物質はビームエネルギーを吸収したのち発熱し、この熱を受けてポリマーブレンドが熔点以上となって状態変化を起こし、白濁もしくは透明化する。そして、そののちポリマーブレンドを急冷することにより、レーザービームの照射部分はこの白濁もしくは透明化した状態に固定され、これにより情報の記録が行なわれる。なお、情報の再生は従来のように比較的弱いレーザービームの照射により行なうことができる。すなわち、透明度の差による反射率もしくは透過率の違いに基づいて情報を読み取ることができる。

さらに、部分的に状態変化を起こしたポリマーブレンドを再び熔点以上に昇温させたのち徐冷することにより、光照射部分（記録部分）を元の状態に戻すことができる。この操作によって、ポリ

マーブレンド全体が元の透明もしくは白濁した状態に回復して、記録された情報が消去される。なお、記録の部分的な消去は、消去対象部分のポリマーブレンドに上記と同様な操作を施すことにより容易に実現する。

従って、本発明の情報記録媒体は、随時、情報の記録と消去が可能なE-DRAW (Erasable-Direct Read After Write) 型の記録媒体として有用である。

なお、本発明の情報記録媒体は、各種の形態をとることができる。すなわち、本発明の情報記録媒体は、ビデオ・ディスク、オーディオ・ディスク、フレキシブル・ディスク、さらには大容量静止画像ファイルおよび大容量コンピュータ用ディスク・メモリーなどの光ディスク、あるいは光記録カード、光記録シート、光記録テープなどの種々の形態の情報記録媒体として有効に利用することができる。

そして、本発明の情報記録媒体の製造に際しては、記録層材料がポリマーであることから塗布法

## 1 1

によって容易に記録層を形成することができ、従って、製造操作の簡略化、製造時間の短縮、および製造コストの低減が容易に実現する。

## 〔発明の構成〕

本発明の情報記録媒体の実施態様を第1図乃至第6図を参照しながら説明する。

第1図～第6図はそれぞれ、本発明の情報記録媒体の層構成の例を示す断面図である。

第1図において、記録媒体は、基板11、光吸収層12、およびポリマーブレンドを含む記録層13が積層されてなる記録媒体単位（記録部材）の記録層表面に、接着剤層15を介して別の基板16が接合された態様にある。この基板16は、記録層13などの内側の層を物理的もしくは化学的な劣化から防止する機能を有する。また、基板16は記録媒体全体の剛性を挙げ、自己支持性を高める機能も有する。基板11と基板16とは同一材料かつ同一寸法のものであることが好ましいが、別の材料、別の寸法のものでよい。以下に記載する態様であっても同様である。

## 1 2

第2図には、反射層と保護層が備えられた記録媒体の例が示されている。

すなわち、第2図において、記録媒体は、基板11、光吸収層12、ポリマーブレンドを含む記録層13、光反射層24、および保護層27が積層されてなる記録媒体単位（記録部材）の保護層27の表面に、接着剤層25を介して別の基板26が接合された態様にある。この基板26は、記録層23、光反射層24などの内側の層を物理的もしくは化学的な劣化から防止する機能を有する。また、基板26は記録媒体全体の剛性を挙げ、自己支持性を高める機能も有する。なお、光反射層24の物理的もしくは化学的な劣化の防止は保護層27によっても付与される。

第3図では、記録媒体は、基板31、光吸収層32、ポリマーブレンドを含む記録層33、および光反射層34が積層されてなる記録媒体単位（記録部材）の光反射層表面に、別の基板36が接合された態様にある。このような接合は記録媒体の周縁を固定具などにより物理的に接合するこ

とにより可能である。

第4図では、記録媒体は、基板41、ポリマーブレンドを含む記録層43、光吸収層42および光反射層44が積層されてなる記録媒体単位（記録部材）の光反射層表面に、別の基板46が接合された態様にある。

前述のように、ポリマーブレンドと光吸収性物質とは同一の層内にあってもよい。この態様の例を示したのが第5図である。

すなわち第5図では、記録媒体は、基板51、光吸収性物質とポリマーブレンドとを含む記録層53および光反射層54が積層されてなる記録媒体単位（記録部材）の光反射層表面に、別の基板56が接合された態様にある。

さらに、記録媒体は、記録層を設けた基板と光反射層を設けた基板とを接着剤によって接合した構成であってもよい。

すなわち第6図では、記録媒体は、基板61、および光吸収性物質とポリマーブレンドとを含む記録層63が積層されてなる記録媒体単位（記録

部材）の記録層表面に、光反射層64を設けた基板66が、接着剤層65により接合された態様にある。

ただし、本発明の記録媒体は上記の態様に限定されるものではない。基板上には下塗層、プレグルール層など公知の各種の中間層が設けられていてもよい。さらに、記録媒体部材の基板側表面あるいは反射層側表面には保護層が設けられていてもよい。

次に、本発明の情報記録媒体の各層およびそれらの製造方法について述べる。

本発明の情報記録媒体において記録材料として用いられるものは、特定の性質を有するポリマーブレンドである。

本発明において記録材料として用いられるポリマーブレンドは、二種以上のポリマーの混合物であって、相溶状態と相分離状態との間で状態変化を起こしうるものである。ただし、ポリマーとモノマーとの組合せの場合でも同様な挙動を示すことがあり、そのような組成のものも本発明のポリ

15

マーブレンドに含まれる。

ポリマーブレンドには、大別して、常温では透明な相溶状態であって曇点以上の高温で相分離して白濁する下限臨界共溶温度（LCST）型のもので、逆に常温では白濁した相分離状態であって曇点以上の高温で相溶して透明になる上限臨界共溶温度（UCST）型のものがある。

第6図に、LCST型のポリマーブレンドの相図の例を示す。横軸は二種のポリマーをブレンドした場合の片方のポリマーの容積分率を示し、縦軸は温度を示す。

第6図において、曲線上の各点はその組成における曇点である。この曇点より低温で領域（第6図の曲線下側）が相溶状態（透明）を示し、曇点以上の高温領域（第6図の曲線上側）が相分離状態（白濁）を示す。またポリマーブレンドは温度 $T_c$ （最も低い曇点の温度）より低い温度では如何なる組成であっても均一に混合しているところから、この温度 $T_c$ を下限臨界共溶温度と呼ぶ。

また、UCST型のポリマーブレンドの場合に

16

は反対に、相図が上に凸型の曲線となり、同様に上限臨界共溶温度が決定される。

ポリマーブレンドの曇点は、ポリマーの種類、その組成、さらに無定形ポリマーの場合にはその分子量分布や分子量によっても異なるが60～400℃の範囲にあるのが好ましく、特に好ましいのは80～300℃の範囲である。

LCST型のポリマーブレンドの例としては、

1) 無定形ポリマー同志の組合せ：

ポリスチレンとポリビニルメチルエーテル、スチレン・アクリロニトリル共重合体とポリ-ε-カプロラクトン、スチレン・アクリロニトリル共重合体とポリメチルメタクリレート、ポリ酢酸ビニルとポリメチルアクリレート、エチレン・酢酸ビニル共重合体と塩素化ゴム、ポリ-ε-カプロラクトンとポリカーボネート（ビスフェノールA型）、p-クロロスチレン・o-クロロスチレン共重合体とポリ（2,6-ジメチル-1,4-フェニレンオキサイド）、ポリカーボネート（ビスフェノールA型）とエチレンオキサイドブロック

共重合体、ブチレンテレフタレート・テトラヒドロフランブロック共重合体とポリ塩化ビニル、熱可塑性ポリウレタン〔ポリ-ε-カプロラクトンソフトブロック〕とポリ塩化ビニル；

2) 結晶性ポリマーと無定形ポリマーの組合せ：

ポリ弗化ビニリデンとポリメチルアクリレート、ポリ弗化ビニリデンとポリエチルアクリレート、ポリ弗化ビニリデンとポリメチルメタクリレート、ポリ弗化ビニリデンとポリエチルメタクリレート、ポリ弗化ビニリデンとポリビニルメチルケトン；および

3) 結晶性ポリマーと結晶性モノマーの組合せ：

ポリエチレンオキシドとトリオキサン、ポリ-ε-カプロラクトンとトリオキサン；

を挙げることができる。

UCST型のポリマーブレンドの例としては、ポリスチレンとポリイソブレン、ポリスチレンとポリイソブテン、ポリプロピレンオキシドとポ

リブタジエン、ポリイソブテンとポリジメチルシロキサンなどの無定形ポリマー同志の組合せを挙げることができる。

なお、これらのポリマーはLCST、UCSTを示す範囲内で適宜他のモノマーとの共重合体とすることができる。

本発明のポリマーブレンドは、レーザー光などの高エネルギー光を殆ど吸収しないため、そのみであっては情報記録媒体の記録材料として実際には用いることはできない。従って本発明では、高エネルギー光を吸収して発熱する光吸収性物質をポリマーブレンドと接触下に配置することにより実用性の高い記録媒体としている。

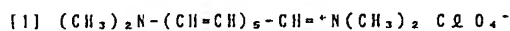
以下余白

19

本発明に用いられる光吸収性物質はレーザー光に対する吸収率が高く、光吸収により発熱作用を示すものである。

記録再生用レーザーとして近赤外光を発振する半導体レーザーの利用が実用化されている点から、光吸収性物質としては700～900nmの近赤外領域の光に対する吸収率が高い色素が好ましい。その例としては、

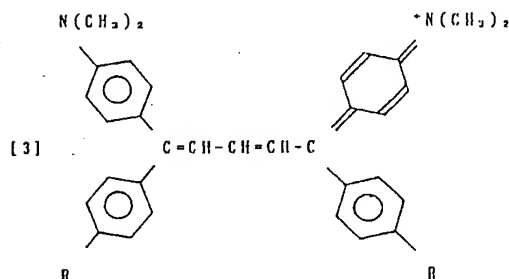
i) シアニン系色素：



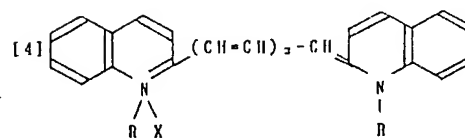
(ただし、nは2または3である)

以下余白

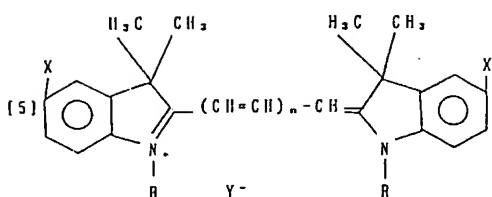
20



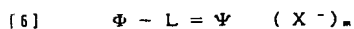
(ただし、Rは水素原子またはN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>である)



(ただし、Rはアルキル基であり、Xはハロゲン原子である)



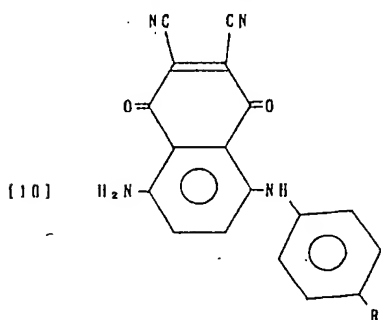
(ただし、Rは置換または未置換アルキル基、アルコキシ基、アラルキル基、アルケニル基であり、Xは水素原子またはハロゲン原子であり、Y<sup>-</sup>はハロゲン、パークロレート、置換または未置換ベンゼンスルホネート、パラトルエンスルホネート、メチルスルフェート、エチルスルフェート、ベンゼンカルボキシレート、メチルカルボキシレートまたはトリフルオロメチルカルボキシレートであり、nは0~3の整数である)



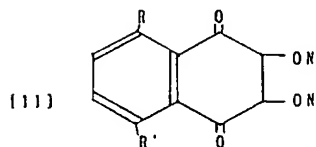
(ただし、ΦおよびΨはそれぞれインドール環残基またはベンゾインドール環残基であり、Lはモノカルボシアニン、ジカルボシアニン、トリカルボシアニンまたはテトラカルボシアニンを形成するための連結基であり、X<sup>-</sup>は陰イオンである)

23

iv) ナフトキノン系、アントラキノン系色素：



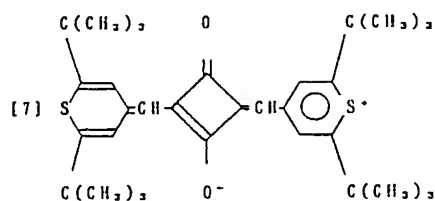
(ただし、Rは水素原子またはOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>である)



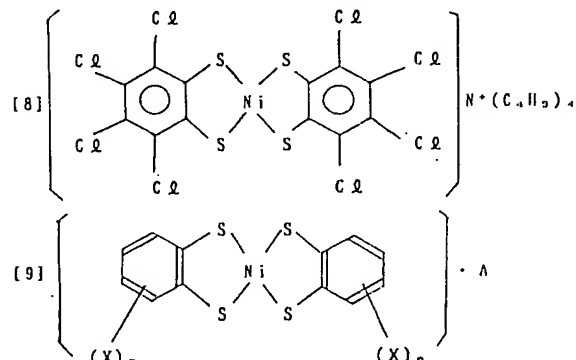
(ただし、RはOH、NH<sub>2</sub>、NHXまたはNX<sub>2</sub>であり、R'はOH、NH<sub>2</sub>、NHX、NX<sub>2</sub>またはNH-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-X'であり、ここでXはアルキル基であり、X'は水素原子、アルキル基、アリル基、アミノ基または置換アミノ基である)

り、mは0または1である)

ii) スクワリリウム系色素：

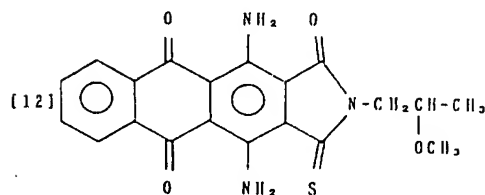


iii) チオールニッケル錯塩系色素：



(ただし、Xは水素原子、塩素原子、臭素原子またはメチル基であり、nは1~4の整数であり、Aは第四級アンモニウム基である)

24



などを挙げるができる。これらの色素以外にトリアリルメタン系色素、フタロシアニン系色素、インモニウム系色素およびニトロソ化合物なども用いることができる。

以下余白



本発明の情報記録媒体において、光吸収性物質として、金属または半金属を用いてもよい。これらは単独で使用してもよく、組成物として併用してもよい。また、金属または半金属と、それらの酸化物、ハロゲン化物、硫化物とを併用してもよい。

光吸収性物質として用いられる金属と半金属の例としてはMg、Se、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Ir、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Al、Ga、In、Si、Ge、Te、Pb、Po、Sn、Biなどの金属および半金属を挙げることができる。これらのうちで好ましいものはSn、BiおよびInである。これらの物質は単独で用いてもよいし、あるいは二種以上の組合せでまたは合金として用いてもよい。

次に、まず基板、光吸収層、ポリマーブレンドを含む記録層、光反射層および保護層からなる積層体の構成を有する記録部材に基板が貼り合され

## 27

タクリル酸メチル等のアクリル樹脂、ポリビニルアルコール、塩素化ポリエチレン、エポキシ樹脂、ブチラール樹脂、ゴム誘導体、フェノール・ホルムアルデヒド樹脂等の熱硬化性樹脂の初期縮合物などの合成有機高分子物質を挙げることができる。

塗布液調製用の溶剤としては、トルエン、キシレン、酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、メチルエチルケトン、ジクロルメタン、1,2-ジクロルエタン、ジメチルホルムアミド、メチルイソブチルケトン、ジクロヘキサノン、シクロヘキサノン、テトラヒドロフラン、エチルエーテル、ジオキサノン、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノールなどのポリマーブレンドおよび光吸収性物質を溶解もしくは分散する溶剤およびこれらの混合溶剤を挙げることができる。塗布液中にはさらに酸化防止剤、UV吸収剤、可塑剤、滑剤など各種の添加剤を目的に応じて添加してもよい。

塗布方法としては、スプレー法、スピンコート

となる情報記録媒体（第2図に記載の構成）を例にとつて、本発明の情報記録媒体の材料と製造方法について説明する。

光吸収層の代表的な態様としては、実質的に光吸収性物質のみからなる層、光吸収性物質が樹脂などの結合剤中に分散されてなる層を挙げるができる。

色素型の光吸収性物質を用いた光吸収層の形成は、まず光吸収性物質（および任意に結合剤）を適当な溶剤に溶解して塗布液を調製し、この塗布液を基板（または記録層）表面に塗布して塗膜を形成したのち乾燥することにより行なうことができる。

結合剤としては、ゼラチン、セルロース誘導体、デキストラン、ロジン、ゴムなどの天然有機高分子物質；およびポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリイソブチレン等の炭化水素系樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル・ポリ酢酸ビニル共重合体等のビニル系樹脂、ポリアクリル酸メチル、ポリメ

## 28

法、ディップ法、ロールコート法、ブレードコート法、ドクターロール法、スクリーン印刷法などを挙げることができる。

光吸収層の材料として、色素型光吸収性物質に結合剤を併用する場合には、光吸収性物質と結合剤との割合は、一般には、100:0、1~100:100（重量比）の範囲にあり、好ましくは100:1~100:50の範囲である。また、形成される光吸収層の層厚は一般に0.01~10μmの範囲にあり、好ましくは0.02~1μmの範囲である。また、前述のように、光吸収層は基板の片面のみならず両面に設けられていてもよい（第2図参照）。

光吸収性物質として前記の金属、半金属などを用いる場合には、光吸収層は、たとえば金属、半金属を用いて蒸着、スパッタリング、イオンプレーティングなどの方法により基板（あるいは記録層）、または基板上の下層層の上に形成することができる。この場合の光吸収層の層厚は一般には100~3000Åの範囲であり、好ましくは、

300~1000Åの範囲である。

記録層の形成は、まず前記のポリマーブレンドを適当な溶剤に溶解して塗布液を調製し、この塗布液を、上記のようにして形成された光吸収層（あるいは基板表面）に塗布して塗膜を形成したのち乾燥することにより行なうことができる。

塗布液調製用の溶剤としては、トルエン、キシレン、酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、メチルエチルケトン、ジクロルメタン、1,2-ジクロルエタン、ジメチルホルムアミド、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、シクロヘキサン、テトラヒドロフラン、エチルエーテル、ジオキサン、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノールなどのポリマーブレンドを溶解もしくは分散する溶剤、およびこれらの混合溶剤を挙げることができる。塗布液中には、さらに酸化防止剤、UV吸収剤、可塑剤、滑剤など各種の添加剤を目的に応じて添加してもよい。

塗布方法としては、スプレー法、スピンコート

法、ディップ法、ロールコート法、ブレードコート法、ドクターロール法、スクリーン印刷法などを挙げることができる。

記録層は単層でも重層でもよいが、その層厚は光情報記録に要求される光学濃度の点から一般に0.01~10μmの範囲にあり、好ましくは0.02~1μmの範囲である。

本発明において使用する基板は、従来の情報記録媒体の基板として用いられている各種の材料から任意に選択することができる。基板の光学的特性、平面性、加工性、取扱い性、経時安定性および製造コストなどの点から、基板材料の例としてはソーダ石灰ガラス等のガラス；セルキャストポリメチルメタクリレート、射出成形ポリメチルメタクリレート等のアクリル樹脂；ポリ塩化ビニル、塩化ビニル共重合体等の塩化ビニル系樹脂；エポキシ樹脂；およびポリカーボネート樹脂、アモルファスポリオレフィン、ポリエステルを挙げることができる。これらのうちで寸法安定性、透明性および平面性などの点から、好ましいもの

### 3 1

は、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート樹脂、エポキシ樹脂、アモルファスポリオレフィン、ポリエステルおよびガラスである。尚、これらの材料はフィルム状として、または剛性のある基板として使うことができる。

光吸収層と記録層が設けられる側の基板表面には、平面性の改善、接着力の向上および記録層の変質の防止の目的で、下塗層が設けられていてもよい。下塗層の材料としては、たとえば、ポリメチルメタクリレート、アクリル酸・メタクリル酸共重合体、スチレン・無水マレイン酸共重合体、ポリビニルアルコール、*N*-メチロールアクリルアミド、スチレン・スルホン酸共重合体、スチレン・ビニルトルエン共重合体、クロルスルホン化ポリエチレン、ニトロセルロース、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリオレフィン、ポリエステル、ポリイミド、酢酸ビニル・塩化ビニル共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート等の高分子物質；シランカップリング剤などの有機物質；および無

### 3 2

機酸化物（ $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 等）、無機弗化物（ $\text{MgF}_2$ ）などの無機物質を挙げることができる。

ガラス基板の場合、基板から遊離するアルカリ金属イオンおよびアルカリ土類金属イオンによる記録層への悪影響を防止するために、スチレン・無水マレイン酸共重合体などの親水性基および／または無水マレイン酸基を有するポリマーからなる下塗層が設けられているのが望ましい。

下塗層は、たとえば上記物質を適当な溶剤に溶解または分散したのち、この塗布液をスピンコート、ディップコート、エクストルージョンコートなどの塗布法により基板表面に塗布することにより形成することができる。下塗層の層厚は一般に0.005~20μmの範囲にあり、好ましくは0.01~10μmの範囲である。

また、基板（または下塗層）上には、トラッキング用溝またはアドレス符号等の情報を表わす凹凸の形成の目的で、ブレグループ層が設けられてもよい。ブレグループ層の材料としては、アクリ

ル酸のモノエステル、ジエステル、トリエステルおよびテトラエステルのうちの少なくとも一種のモノマー（またはオリゴマー）と光重合開始剤との混合物を用いることができる。

プレグループ層の形成は、まず精密に作られた母型（スタンパー）上に上記のアクリル酸エステルおよび重合開始剤からなる混合液を塗布し、さらにこの塗布液層上に基板を載せたのち、基板または母型を介して紫外線の照射により液層を硬化させて基板と液相とを固着させる。次いで、基板を母型から剝離することにより、プレグループ層の設けられた基板が得られる。プレグループ層の層厚は一般に0.05～100μmの範囲にあり、好ましくは0.1～50μmの範囲である。また、基板材料がプラスチックの場合は、射出成形あるいは押出成形などにより直接基板にプレグループを設けてもよい。

記録層の上（ただし、光吸収層が記録層の上、すなわち基板から遠い側に設けられている場合には、その光吸収層の上）には、情報の再生時にお

けるS/N比の向上および記録時における感度の向上の目的で、光反射層が設けられる。ただし、光反射層の設置は必須ではなく、第1図に示した情報記録媒体のように、光反射層が設けられていないものも本発明の情報記録媒体に含まれる。

光反射層は、実質的に光反射性物質からなる層である。

光反射性物質はレーザー光に対する反射率が高い物質であり、その例としてはMg、Se、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Ir、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Al、Ga、In、Si、Ge、Te、Pb、Po、Sn、Biなどの金属および半金属を挙げることができる。これらのうちで好ましいものは、Al、CrおよびNiである。これらの物質は単独で用いてもよいし、あるいは二種以上の組合せでまたは合金として用いてもよい。なお、光反射層を金属または半金属から形成する場合には、光反射層の材料は、その光反

35

射層を形成する金属または半金属よりも反射率が高いものが選ばれる。また、この場合には、光反射層と光吸収層は共に記録層に対して同じ側に設けられる。

光反射層は、たとえば上記光反射性物質を用いて、蒸着、スパッタリング、イオンプレーティングなどの方法によって記録層の上に形成することができる。光反射層の層厚は一般には、100～3000Åの範囲にある。

さらに、光反射層の表面には、該層を物理的および化学的に保護する目的で保護層が設けられてもよい。また保護層は、基板の記録層と光吸収層が設けられていない側にも耐傷性、耐湿性を高める目的で設けられていてもよい。

保護層に用いられる材料の例としては、SiO、SiO<sub>2</sub>、MgF<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>等の無機物質；熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、UV硬化性樹脂等の有機物質を挙げることができる。

保護層は、たとえばプラスチックの押出加工で得られたフィルムを接着層を介して光反射層上お

36

よび／または基板上にラミネートすることにより形成することができる。あるいは真空蒸着、スパッタリング、塗布等の方法により設けられてもよい。また、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂の場合には、これらを適当な溶剤に溶解して塗布液を調製したのち、この塗布液を塗布し、乾燥することによっても形成することができる。UV硬化性樹脂の場合には、そのまま、もしくは適当な溶剤に溶解して塗布液を調製したのち、この塗布液を塗布し、UV光を照射して硬化させることによっても形成することができる。これらの塗布液中には、更に帯電防止剤、酸化防止剤、UV吸収剤等の各種添加剤を目的に応じて添加してもよい。

保護層の層厚は一般には0.1～100μmの範囲にある。

次に、以上のような方法によって調製された記録部材の機能層（記録層、光吸収層、光反射層など）の側の表面に前記と同様の基板を接着剤で貼り合せる。

用い得る接着剤としては特に限定はなく、公知

の各種の接着剤を用いることができる。例えば、ホットメルト型接着剤、エポキシ接着剤、ウレタン接着剤等の熱硬化性接着剤、紫外線硬化型接着剤、嫌気性接着剤、S G A、マイクロカプセル型接着剤等を用いることができる。

このうち、生産性の点からホットメルト接着剤が好ましい。ホットメルト接着剤は一般にベースレジン、粘着付与剤、ワックス（可塑剤）、充填剤、抗酸化剤などからなる。ベースレジンとしては、エチレン・酢酸ビニル共重合体、ポリアミド、ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ酢酸ビニル、ポリブチラール、スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体、スチレン・イソブレン・スチレンブロック共重合体、スチレン・エチレン・ブチレン・スチレンブロック共重合体、ポリイソブレンスチレン・ブタジエンゴム、ブチルゴム等が用いられる。粘着付与剤としてはロジンおよびその誘導体、石油樹脂、テルペン樹脂、クマロン樹脂、フェノール樹脂、低分子量合成ゴム等が用いられる。ワックス類として

はパラフィンワックス、低分子量ポリエチレン、増酸化パラフィン、プロセスオイル、パラフィンオイル、ヒマシ油等が用いられる。可塑剤としてはジオクチルフタレート、ジブチルフタレート等が用いられる。充填剤としては炭酸カルシウム、クレー、タルク、二酸化チタン等が用いられる。抗酸化剤としては、ヒンダードフェノール等が用いられる。

本発明に供されるホットメルト接着剤としては、用いられる記録材料、ベース材料、光吸収性物質を考慮して決定する必要があるが、軟化点140℃以下、熔融粘度が160℃で1000ポイズ以下のものが好ましい。このような接着剤としては、例えばベースポリマーとしてスチレン・イソブレン・スチレンブロック共重合体、粘着付与剤として脂環族石油樹脂、ワックス類としてナフテン系プロセスオイル、抗酸化剤としてヒンダードフェノールを用いた組成物を挙げることができる。なおこの例は一例であって、この組成に限定されるものではない。

## 39

紫外線硬化型接着剤の例としては、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸エステル、（メタ）アクリルアミド、アクリロニトリル、N-ビニルピロリドン；多価アルコールの（メタ）アクリル酸エステル；およびこれらの組成物を挙げることができる。これらの紫外線硬化型接着剤には一般に増感剤が併用される。

接着剤による貼り合わせは公知技術に従って行なうことができる。例えばホットメルト接着剤を用いる場合、接着剤を溶融させ、ロールコートにより貼り合わせ面に接着剤を塗布し、二枚を重ねてプレスする方法などが利用される。

なお、接合は前述のような接着剤を用いる以外にも、周縁部に固定具（接合具）を設置して物理的に接合する方法などを利用することもできる。

ポリマーブレンドと光吸収性物質が同一の層内に混合されて含まれている記録層を利用した情報記録媒体（第5図および第6図の構成のもの）の製造法は、ポリマーブレンドと光吸収性物質とを含む塗布液を調製して、これを基板もしくは基板

## 40

上・下塗層状に塗布する以外は、上記の記録層と光吸収層がそれぞれ設けられる態様の情報記録媒体の製造方法と同様である。

なお、上記の塗布液中におけるポリマーブレンドと光吸収性物質の割合は、ポリマーブレンドおよび光吸収性物質の種類によっても異なるが、一般には、100：0.1～100：100（重量比）の範囲にあり、好ましくは100：1～100：50の範囲である。また、記録層は単層でも重層でもよいが、その層厚は光情報記録に要求される光学濃度の点から一般に0.01～10μmの範囲にあり、好ましくは0.02～1μmの範囲である。

次に、本発明の情報記録媒体の記録方法および消去方法を、前記第1図に示した情報記録媒体を例にとって説明する。

情報の記録を行なう場合には、Ga-Aレーザ等の近赤外光を発振する半導体レーザを用いて、公知の方法に従って集光されたレーザビームを記録媒体の任意の側の表面に照射する。レ

ーザービームが照射されると、光吸収層中のビーム照射部分の近赤外吸収色素、金属、半金属等の光吸収性物質は直ちにビームエネルギーを吸収して発熱する。この光吸収性物質の発熱により、該光吸収性物質と接触している記録層中のポリマーブレンドが昇温されて、曇点以上の温度に高められ、状態変化を起こす。たとえばポリマーブレンドがLCST型である場合には、透明な相溶状態にあったポリマーブレンドは昇温により相分離を生じて白濁する。

次に、記録媒体を急冷すると、相分離したポリマーブレンドは常温でも白濁した状態に維持される。従って、レーザービームの照射部分のみが白濁して、情報を記録することができる。なお、UCST型のポリマーブレンドの場合には、逆にレーザービームの照射部分のみが相溶状態に維持されて透明となる。

記録媒体からの情報の再生は従来の情報の読み取りと同様の方法により行なうことができ、再生用のレーザービームを記録層側あるいは基板側に

照射してその反射光もしくは透過光を測定し、記録層の白濁部分と透明部分における光反射率のもしくは透過率の差に基づいて情報を再生することができる。

また、情報の消去を行なう場合には、上記と同様の半導体レーザー等を用いて、記録層の状態変化を生じている部分(LCST型であれば、白濁部分)に接する光吸収層に、あるいは光吸収層全面に該光線を照射する。光照射された光吸収層中の光吸収性物質はその光エネルギーを吸収して発熱し、この光吸収性物質に接する記録層のポリマーブレンドは昇温されて曇点以上の温度に高められる。なお、前述のように消去の際のポリマーブレンドの加熱は、赤外線ヒーターなどのような熱源を用いてポリマーブレンドに直接熱エネルギーを与えることにより行なってもよい。

次に、記録媒体を徐冷すると、相分離状態にあるポリマーブレンドは曇点より低温になるにつれて相溶状態に変化し、常温で元の透明な状態に回復する。従って、記録層全体が透明となり、記録

4 3

されていた情報を消去することができる。消去用の光照射パワーは、ポリマーブレンドを曇点以上にすることができる限りにおいて記録パワーよりも小さくてよい。

第8図は、情報の記録および消去におけるポリマーブレンドの状態変化を概略的に示すグラフである。横軸は時間を示す。

第8図において、最上部のグラフPはポリマーブレンドに照射される光の照射パワーの変化を表わしており、P<sub>1</sub>およびP<sub>2</sub>部分はそれぞれ情報の記録および消去に相当する。グラフTは、ポリマーブレンドの温度変化を表わしており、T<sub>1</sub>およびT<sub>2</sub>部分はそれぞれ急冷および徐冷に相当する。T<sub>a</sub>はポリマーブレンドのその組成における曇点であり、記録、消去いずれの場合であってもポリマーブレンドは一旦曇点以上の温度まで高められる。

最下部のグラフSは、ポリマーブレンドの状態変化を表わしており、状態Aは未記録状態(LCST型であれば透明な相溶状態を意味し、UCS

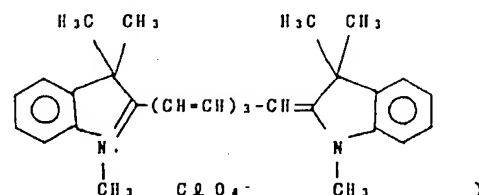
4 4

T型であれば白濁した相分離状態を意味する)を表わし、状態Bは記録状態(LCST型であれば白濁した相分離状態を意味し、UCST型であれば透明な相溶状態を意味する)を表わす。

以下に、本発明の実施例と比較例を記載する。

#### [実施例1]

シアニン系色素(前記構造式[5]):



をジクロロエタン(溶剤)に溶解して、塗布液を調製した。

トラッキングガイドが設けられた円盤状のセルキャストアクリル樹脂基板(外径:130mm、内径:15mm、厚さ:1.2mm、トラッキピッチ1.6μm)上に、上記塗布液をスピンコート法により塗布したのち乾燥させて、乾燥膜厚が0.1μmの光吸収層を設けた。

次に、ポリスチレンとポリビニルメチルエーテルの組合せのLCST型ポリマーブレンドをトルエンに溶解して塗布液を調製した。この塗布液をスピンコート法により光吸収層上に塗布したのち乾燥させて、乾燥膜厚が0.1 $\mu$ mの記録層を設けた。

このようにして、順に基板、光吸収層、およびポリマーブレンドを含む記録層からなる記録部材を調製し、次いでその記録層の上に円盤状のセルキャストアクリル樹脂基板をホットメルト型接着剤（スチレン・イソブレン・スチレンブロック共重合体、脂環族石油樹脂、ナフテン系プロセスオイルを主成分とするもの）を用いて接着して第1図に示したような構成の情報記録媒体を製造した。

次に、この情報記録媒体に半導体レーザー光（波長：830nm、照射パワー：10mW、ビーム径：1.6 $\mu$ m）を照射して情報の書き込みを行なったのち、半導体レーザー（波長：830nm、照射パワー：0.6mW、ビーム径：1.

6 $\mu$ m）を照射して情報の読み取りを行なったところ、二値情報が得られた。

#### 【実施例2】

実施例1の方法に従って、順に基板、光吸収層、およびポリマーブレンドを含む記録層からなる積層体を調製し、次にこの積層体の記録層の上にアルミニウムを真空蒸着することにより層厚が1000 $\text{\AA}$ の光反射層を形成した。なお、光反射層の上には、樹脂塗布液を用いて保護層を形成した。

このようにして、順に基板、光吸収層、ポリマーブレンドを含む記録層、光反射層および保護層からなる記録部材を調製し、次いでこれに実施例1と同じホットメルト型接着剤を用いて、実施例1と同様に円盤状のセルキャストアクリル樹脂基板接着して第2図に示したような構成の情報記録媒体を製造した。

次に、この情報記録媒体に実施例1と同様に半導体レーザー光を照射して情報の読み取りを行なったところ、高いS/N比で二値情報が得ら

47

れた。

#### 【実施例3】

実施例2において、ポリマーブレンドとしてポリ弗化ビニリデンとポリメチルメタクリレートとの組合せのLCST型ポリマーブレンドをジメチルアセトアミド溶液として用いて記録層を設けること以外は実施例1の方法と同様の処理操作を行なうことにより、同様な構成の情報記録媒体を製造した。

得られた情報記録媒体に実施例1の方法と同様の操作を施して情報の書き込みおよび読み取りを行なったところ、高いS/N比で二値情報が得られた。

#### 【比較例1】

実施例1において、基板上に光吸収層を設けずに直接に記録層を設けること以外は実施例1の方法と同様の処理を行なうことにより情報記録媒体を製造した。

得られた情報記録媒体に実施例1の方法と同様の操作を施して情報の書き込みおよび読み取りを

48

行なったところ、二値情報は得られなかった。

#### 【実施例4】

ポリスチレンとポリビニルメチルエーテルの組合せのLCST型ポリマーブレンドのトルエン溶液と、実施例1と同じシアニン系色素のトリクロルエタン溶液とを充分に混合して、塗布液を調製した。塗布液中におけるポリマーブレンドとシアニン系色素との混合比は100:10（重量比）であった。

トラッキングガイドが設けられた円盤状のセルキャストアクリル樹脂基板（外径：130mm、内径：15mm、厚さ：1.2mm、トラックピッチ：1.6 $\mu$ m）上に、上記塗布液をスピンコート法により塗布したのち乾燥させて、乾燥膜厚が0.1 $\mu$ mの記録層を設けた。

このようにして、順に基板、および光吸収性物質とポリマーブレンドを含む記録層からなる記録部材を調製し、次いでこれに実施例1と同じ接着剤を用いて基板を接着して情報記録媒体を製造した。

得られた情報記録媒体に実施例1の方法と同様の操作を施して情報の書き込みおよび読み取りを行なったところ、二値情報が得られた。

#### 〔実施例5〕

実施例4の方法に従って、順に基板、および光吸収性物質とポリマーブレンドを含む記録層からなる積層体を調製し、次にこの積層体の記録層の上にアルミニウムを真空蒸着することにより層厚が1000Åの光反射層を形成した。

このようにして、順に基板、光吸収層、ポリマーブレンドを含む記録層、光反射層からなる記録部材を二枚調製し、次いでそれらを実施例1と同じホットメルト型接着剤を用いて両部材の光反射層が内側となるように接着して第6図に示したような構成の情報記録媒体（ただし、第5図には接着剤層は示されていない）を製造した。

次に、この情報記録媒体に実施例1と同様にして半導体レーザー光を照射して情報の読み取りを行なったところ、高いS/N比で二値情報が得られた。

#### 〔比較例2〕

実施例4において、光吸収性物質（シアニン系色素）を用いないこと以外は実施例4の方法と同様の処理を行なうことにより情報記録媒体を製造した。

得られた情報記録媒体に実施例1の方法と同様の操作を施して情報の書き込み、および読み取りを行なったところ、二値情報は得られなかった。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図～第6図はそれぞれ、本発明の情報記録媒体の構成例を示す断面図である。

第7図は、LCST型のポリマーブレンドの相図を示す。

第8図は、情報の記録および消去におけるポリマーブレンドの経時状態変化を示すグラフである。

11, 21, 31, 41, 51, 61 : 基板

12, 22, 32, 42 : 光吸収層

5 1

13, 23, 33, 43, 53, 63 : 記録層

24, 34, 44, 54, 64 : 光反射層

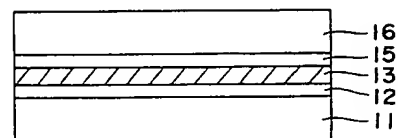
15, 25, 65 : 接着剤層

27 : 保護層

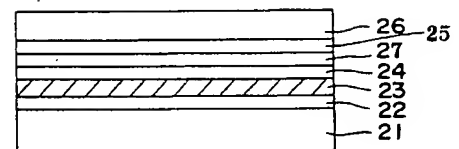
16, 26, 36, 46, 56, 66 : 基板

5 2

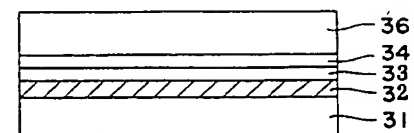
#### 第 1 図



#### 第 2 図

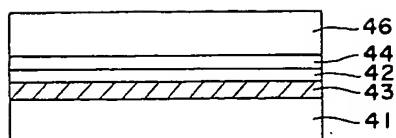


#### 第 3 図

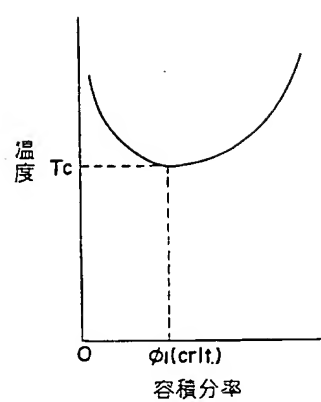


特許出願人 富士写真フイルム株式会社  
代理人 弁理士 柳 川 泰 男

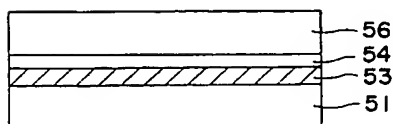
第 4 図



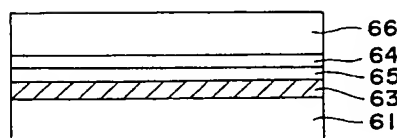
第 7 図



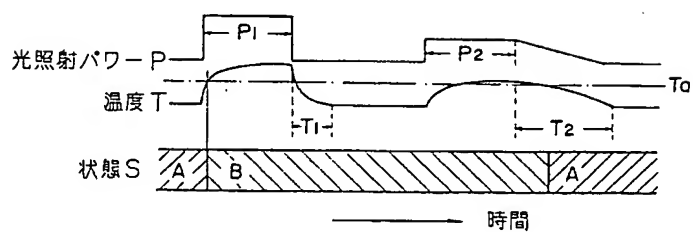
第 5 図



第 6 図



第 8 図





**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☒ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**